

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
4. Januar 2001 (04.01.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/00539 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C04B 35/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE00/01848

(22) Internationales Anmeldedatum:
7. Juni 2000 (07.06.2000)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
199 28 983.2 24. Juni 1999 (24.06.1999) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];
Wittelsbacherplatz 2, D-80333 München (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): JANSING, Thomas

[DE/DE]; Kilianstrasse 46, D-90425 Nürnberg (DE).
DECKER, Jens [DE/DE]; Rheinblickstrasse 136,
D-59619 Rheinbreitbach (DE). SCHÜRHOFT, Günter
[DE/DE]; Gustav-v.-n.-Veit-Strasse 10, D-53127 Bonn
(DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: SIEMENS AKTIENGE-
SELLSCHAFT; Postfach 22 16 34, D-80506 München
(DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AU, CA, JP, US.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE).

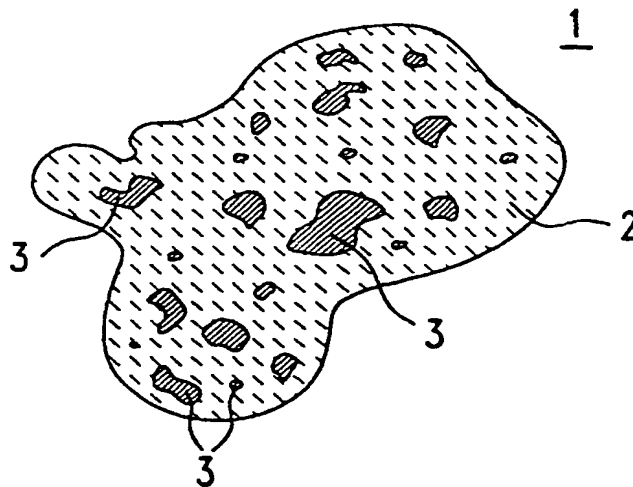
Veröffentlicht:

— Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu
veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: CERAMIC MATERIAL, METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF, USE OF THE CERAMIC MATERIAL
AND A LAYER OF THE CERAMIC MATERIAL ON A METALLIC OR CERAMIC BODY

(54) Bezeichnung: KERAMISCHER WERKSTOFF, VERFAHREN ZU SEINER HERSTELLUNG, SOWIE VERWENDUNG
DES KERAMISCHEN WERKSTOFFS UND SCHICHT AUS DEM KERAMISCHEN WERKSTOFF AUF EINEM METALLI-
SCHEN ODER KERAMISCHEN KÖRPER



(57) Abstract: The invention relates to a ceramic material (1) which is suitable for coating a body (9) using a thermal spraying
method and which has a thermal longitudinal expansion coefficient that can be adapted to that of a metal. The ceramic material (1)
contains between 10 and 95 wt. % $MgAl_2O_4$, between 5 and 90 wt. % MgO , up to 20 wt. % Al_2O_3 and a residue of conventional
impurities. The material has grains (3) of MgO which are embedded in a $MgAl_2O_4$ matrix (2).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

BEST AVAILABLE COPY

WO 01/00539 A2



Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(57) Zusammenfassung: Es wird ein keramischer Werkstoff (1) angegeben, der zum Beschichten eines Körpers (9) mittels eines Verfahrens des thermischen Spritzens geeignet ist, und der einen thermischen Längenausdehnungskoeffizienten aufweist, der an den eines Metalls anpaßbar ist. Der keramische Werkstoff (1) umfaßt 10 bis 95 Gew.-% MgAl_2O_4 , 5 bis 90 Gew.-% MgO , bis zu 20 Gew.-% Al_2O_3 , sowie einen Rest an üblichen Verunreinigungen, und er weist Körner (3) aus MgO auf, die in eine Matrix (2) aus MgAl_2O_4 eingebettet sind.

Beschreibung

Keramischer Werkstoff, Verfahren zu seiner Herstellung, sowie Verwendung des keramischen Werkstoffs und Schicht aus dem keramischen Werkstoff auf einem metallischen oder keramischen Körper

Die Erfindung betrifft einen keramischen Werkstoff für die Anwendung in verschiedenen Beschichtungstechnologien, wie beispielsweise den unterschiedlichen Varianten des Thermischen Spritzens. Weiter bezieht sich die Erfindung auf ein Verfahren zur Herstellung eines solchen keramischen Werkstoffes. Ferner betrifft die Erfindung eine Verwendung des keramischen Werkstoffs, sowie eine Schicht aus dem keramischen Werkstoff auf einem metallischen oder keramischen Körper.

Verschiedene Varianten des Thermischen Spritzens sind Flamm-spritzen, Plasmaspritzen, Hochgeschwindigkeitsspritzen, Detonationsspritzen, sowie Beschichten mittels Laser oder Pulver-plasmaauftragsschweißen. Mittels dieser Verfahren werden hochbeanspruchte Bauteile beschichtet, die abrasivem oder erosivem Verschleiß, Korrosion, hohen Temperaturen oder unterschiedlichsten Kombinationen dieser Beanspruchungen ausgesetzt sind. Solche Bauteile finden Anwendung beispielsweise im Fahrzeugbau, im Maschinenbau, in der Energietechnik, in chemischen oder petrochemischen Anlagen und vielen anderen Wirtschaftszweigen.

Bei dem Verfahren des Thermischen Spritzens wird schmelzbares Material wie Metall oder Keramik durch Erhitzen erweicht oder aufgeschmolzen und gegen eine zu beschichtende Oberfläche geschleudert. Die erhitzten Partikel des Materials treffen auf die Oberfläche, auf der sie abkühlen und dadurch an ihr haften bleiben. Das Erhitzen des zu spritzenden Materials wie auch das Beschleunigen des erhitzten Materials zur Oberfläche hin findet gewöhnlich in einer Spritzpistole für Thermisches Spritzen statt. Das zu erhitzende Material wird der Spritzpi-

stole in Pulverform zugeführt. Die mittlere Korngröße eines solchen Pulvers liegt gewöhnlicherweise zwischen 2 μm und 150 μm .

5 Das Pulver wird in der Spritzpistole durch einen Gasstrom beschleunigt. Dieses Gas ist in der Regel eines der Betriebsgase der Spritzpistole, die die Verbrennungs- oder Plasmaflamme in der Spritzpistole erzeugen. Für eine Plasmaspritzpistole sind solche Betriebsgase gewöhnlicherweise Stickstoff oder
10 Argon zum einen und Helium zum anderen. Hierbei dient der Stickstoff oder das Argon gleichzeitig als Transportgas für das Pulver.

Verschiedene keramische oder hartmetallähnliche Werkstoffe
15 finden als Beschichtungspulver für das Thermische Spritzen breite Anwendung in der Technik. Ein keramischer Werkstoff wird besonders dann eingesetzt, wenn das zu beschichtende Bauteil gegen Korrosion oder thermische Einflüsse geschützt werden soll. Beispielhaft hierfür ist der Schutz gegen Benetzung von metallischen oder oxidischen Schmelzen. Gerade bei
20 solchen Bauteilen tritt das Problem auf, daß in der keramischen Beschichtung bei thermischen Belastungen hohe mechanische Spannungen entstehen. Sie führen leicht zu Rissen in der Beschichtung oder zu einem Lösen der Beschichtung vom beschichteten Bauteil. Mechanische Spannung tritt dann auf,
25 wenn der thermische Ausdehnungskoeffizient des keramischen Beschichtungswerkstoffes erheblich vom thermischen Ausdehnungskoeffizienten des Materials des Bauteils abweicht. Daher ist bevorzugt ein Werkstoff für das Thermische Spritzen zu
30 wählen, der einen ähnlichen thermischen Ausdehnungskoeffizient aufweist wie das Material, aus dem das zu beschichtende Bauteil besteht.

Für die Beschichtung eines metallischen Bauteils ist besonders
35 ein solcher keramischer Werkstoff geeignet, dessen thermischer Ausdehnungskoeffizient im Bereich desjenigen des Metalls liegt. Da Metalle in der Regel einen thermischen Aus-

dehnungskoeffizienten aufweisen, der größer als $10 \cdot 10^{-6}/K$ ist, können nur wenige Oxide für Beschichtungszwecke eingesetzt werden. Ein bevorzugter Spritzwerkstoff ist Zirkonoxid, welches mit einer Stabilisierung von 7 bis 9 Gew.-% Yttrium-oxid beispielsweise in Verbrennungskraftmaschinen eingesetzt wird. Der thermische Ausdehnungskoeffizient solcher Zirkonoxidschichten liegt im Bereich um $11 \cdot 10^{-6}/K$. Hinsichtlich der Resistenz gegenüber dem Angriff metallischer oder oxidischer Schmelzen ist Zirkonoxid jedoch einigen anderen Werkstoffen unterlegen.

Eine befriedigende Resistenz gegenüber Schmelzen zeigt MgO , das mit einem thermischen Ausdehnungskoeffizienten von $13,6 \cdot 10^{-6}/K$ auch ein geeignetes Beschichtungsmaterial für Metalle ist. MgO ist jedoch kein geeigneter Werkstoff für die Verwendung in einem Verfahren des Thermischen Spritzens, da MgO bei den dort auftretenden hohen Temperaturen zerfällt und die Zerfallsprodukte flüchtig sind.

Gute Eigenschaften für die Verwendung in Verbindung mit verschiedenen Metallen zeigen Keramiken, die aus einer Mischung aus MgO und Al_2O_3 hergestellt sind. Aus MgO und Al_2O_3 gesinterte Keramiken sind im Handel erhältlich. Sie weisen die Vorzüge auf, daß sie sehr resistent gegen chemische, thermische und mechanische Angriffe sind, und einen thermischen Ausdehnungskoeffizient haben, der im Bereich um $11 \cdot 10^{-6}/K$ liegt. Solche Keramiken sind allerdings nur sehr begrenzt als Beschichtungswerkstoff einsetzbar, da sie praktisch nicht geeignet sind für die Beschichtung mittels eines Verfahrens des Thermischen Spritzens. Auch bei diesen Keramiken verdampft das MgO der Keramik bei den beim Thermischen Spritzen auftretenden hohen Temperaturen.

Aufgabe der Erfindung ist es, einen beständigen keramischen Werkstoff anzugeben, der für eine Beschichtung mittels eines Verfahrens des Thermischen Spritzens geeignet ist, und der einen an ein Metall angepaßten thermischen Ausdehnungskoeffi-

zienten aufweist. Weiter ist es Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung eines solchen Werkstoffes anzugeben. Des weiteren ist es die Aufgabe der Erfindung, eine Verwendung des keramischen Werkstoffes anzugeben. Ferner hat sich
5 die Erfindung die Aufgabe gestellt, eine Schicht auf einem metallischen Körper anzugeben, die thermischen Belastungen standhält.

Die erstgenannte Aufgabe wird durch einen keramischen Werkstoff gelöst, der erfindungsgemäß 10 bis 95 Gew.-% MgAl_2O_4 ,
10 5 bis 90 Gew.-% MgO , bis zu 20 Gew.-% Al_2O_3 , sowie einen Rest an üblichen Verunreinigungen umfaßt, und der Körner aus MgO mit einem mittleren Durchmesser von 0,1 μm bis 10 μm aufweist,
15 die in eine Matrix aus spinellförmigem MgAl_2O_4 eingebettet sind.

Die Erfindung geht von der Überlegung aus, daß sich, anders als bei einer Sinterkeramik aus MgO und Al_2O_3 , in der MgO und Al_2O_3 nebeneinander vorliegen, in einer Verbindung von MgO
20 und Al_2O_3 das Verdampfen von MgO beim Thermischen Spritzen verhindern oder stark einschränken läßt. Eine solche Verbindung ist beispielsweise MgAl_2O_4 . Diese Verbindung oder Keramik erwies sich in einer Anzahl von Versuchen als geeigneter Werkstoff für ein Thermisches Spritzverfahren. Außerdem ist
25 sie chemisch und mechanisch sehr stabil. Der Nachteil einer solchen Keramik ist ihr niedriger thermischer Ausdehnungskoeffizient von etwa $8,5 \cdot 10^{-6}/\text{K}$, der niedriger ist, als der der meisten Metalle.

Des weiteren geht die Erfindung von der Überlegung aus, daß MgO einen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von etwa $13,6 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ hat. Das Einbringen von MgO in MgAl_2O_4 führt daher zu einer Erhöhung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten
des entstehenden keramischen Werkstoffes. Je nach Zugabemenge
35 von MgO läßt sich der thermische Ausdehnungskoeffizient definiert einstellen und gezielt an den thermischen Ausdehnungskoeffizient des zu beschichtenden Metalls anpassen, minde-

stens jedoch die Differenz zwischen den Ausdehnungskoeffizienten verringern.

In einem dritten Schritt geht die Erfindung von der Überlegung aus, daß das MgO in der Weise in den keramischen Werkstoff eingebunden werden muß, daß es in der heißen Flamme der Spritzpistole zum Thermischen Spritzen nicht zerfällt oder sublimiert. Eine solche Einbindung liegt dann vor, wenn der Werkstoff Bereiche aus MgO aufweist, die in eine Matrix aus $MgAl_2O_4$ eingebettet sind. Das innerhalb solcher Bereiche, die auch als Körner bezeichnet werden können, vorliegende MgO ist von $MgAl_2O_4$ umschlossen. Vorzugsweise liegt das $MgAl_2O_4$ als homogene Matrix vor, die nicht aus zusammengesinterter $MgAl_2O_4$ -Körnern mit dazwischenliegenden Freiräumen besteht, sondern aus homogenem, porenfreiem $MgAl_2O_4$. Dieses $MgAl_2O_4$ ist thermisch ausreichend stabil, um die das MgO umschließende Hülle auch während des Vorgangs des Thermischen Spritzens zu bewahren. Auf diese Weise bleibt der Bereich des MgO während des Thermischen Spritzens umschlossen und das MgO kann nicht sublimieren oder verdampfen.

Der keramische Werkstoff weist im Bereich zwischen 0°C und 1000°C einen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von $8,5 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ bis $13 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ auf. Nach einem Aufbringen des keramischen Werkstoffs als eine Schicht auf einen metallischen Körper, beispielsweise durch Thermisches Spritzen, besitzt der Werkstoff einen vorgegebenen thermischen Ausdehnungskoeffizienten. Dieser Ausdehnungskoeffizient kann vom Ausdehnungskoeffizienten des Werkstoffs vor dem Spritzen abweichen. Der Ausdehnungskoeffizient des Werkstoffs der aufgespritzten Schicht ist angepaßt an den Ausdehnungskoeffizienten des zu beschichtenden metallischen Bauteils. Diese Anpassung bewirkt, daß im Falle, daß das Bauteil hohen Temperaturschwankungen ausgesetzt ist, kaum Spannungen zwischen Beschichtung und beschichtetem Untergrund entstehen. Hierdurch wird vermieden, daß die Beschichtung durch Temperaturschwankungen hervorgerufenen großen mechanischen Belastungen ausgesetzt

ist und sich beispielsweise vom Untergrund löst oder Risse bildet.

Durch die Erfindung ist der besondere Vorteil erzielbar, daß
5 der thermische Ausdehnungskoeffizient einer durch Thermisches
Spritzen hergestellten Beschichtung an den thermischen Aus-
dehnungskoeffizient des beschichteten Materials angepaßt wer-
den kann. Diese Anpassung geschieht durch die Wahl des An-
teils an MgO am Stoffgemisch des keramischen Werkstoffs.

10

Durch die Anpassung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten
lassen sich gezielt Spannungen innerhalb des so entstandenen
Schichtverbundwerkstückes reduzieren. Hierdurch kann die
Thermoschockbeständigkeit und die Schichthaftung unter zykli-
15 scher Temperaturbeanspruchung positiv beeinflusst werden. Fer-
ner weist der erfindungsgemäße keramische Werkstoff eine hohe
Resistenz gegenüber aggressiven Schmelzen oder basischen
Schlacken auf, wie sie in der Nichteisen-Metallurgie vorkom-
men. Des weiteren weist eine Beschichtung aus dem erfindungs-
20 gemäßen Werkstoff auch bei hoher thermischer Belastung keine
relevante Alterung, beispielsweise durch Destabilisierung o-
der Modifikationswechsel der Struktur, auf. Eine solche Be-
schichtung läßt sich kaum von flüssigem Aluminium oder Zink
benetzen. Und sie hat aufgrund ihrer weißen Farbe einen nied-
25 rigen Strahlungskoeffizienten. Eine Beschichtung aus dem er-
findungsgemäßen Werkstoff hat außerdem einen hohen elektri-
schen Widerstand. Sie ist somit auch als Isolator geeignet.

In vorteilhafter Ausgestaltung der Erfindung weisen die in
30 eine Matrix aus MgAl_2O_4 eingebetteten Körner aus MgO einen
mittleren Durchmesser von $0,1\mu\text{m}$ bis $2\mu\text{m}$ auf. Diese Korngröße
wirkt sich besonders vorteilhaft auf die Spritzfähigkeit des
keramischen Werkstoffs aus.

35 Zweckmäßigerweise liegt das MgAl_2O_4 in Spinellform vor.
 MgAl_2O_4 in einer solchen Struktur eignet sich besonders für

das Thermische Spritzen und ist besonders resistent gegen chemische und mechanische Angriffe.

Vorteilhafterweise enthält der keramische Werkstoff 55 bis 80 Gew.-% MgO. Ein solcher Werkstoff weist je nach Menge an MgO einen thermischen Ausdehnungskoeffizienten auf, der bei 1000°C zwischen $11,4$ und $11,8 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ liegt. Der thermische Ausdehnungskoeffizient von Eisen und vielen Eisen- oder Stahllegierungen nur geringfügig oberhalb dieses Bereiches. Daher ist ein solcher Werkstoff besonders geeignet als Beschichtung solcher Legierungen.

In weiterer Ausgestaltung der Erfindung umfaßt der Werkstoff zusätzlich mindestens ein Oxid aus der Gruppe, welche CaO , SiO_2 , ZrO_2 und Fe_2O_3 enthält. Diese Materialien wirken sich als Zusatzstoffe günstig auf die Materialeigenschaften des Werkstoffs aus.

Die zweitgenannte Aufgabe wird durch ein Verfahren zur Herstellung eines keramischen Werkstoffes gelöst, bei dem erfindungsgemäß MgO und Al_2O_3 als Ausgangsmaterialien zu einer flüssigen Phase aufgeschmolzen werden, dann die flüssige Phase durch Abkühlung zum Erstarren gebracht wird, und die erstarrte Phase zu einem Pulver des keramischen Werkstoffes gemahlen wird.

Beim Aufschmelzen bildet sich MgAl_2O_4 und, wenn genügend MgO in den Ausgangsstoffen vorhanden ist, freies MgO. Dieses MgO liegt in der flüssigen Phase homogen verteilt vor. Beim Erstarren der flüssigen Phase bilden sich Bereiche, in denen bevorzugt MgO vorliegt und die in eine Matrix aus MgAl_2O_4 eingebettet sind. Durch dieses erfindungsgemäße Verfahren wird ein keramischer Werkstoff hergestellt, der die oben beschriebenen Vorteile aufweist.

In vorteilhafter Ausgestaltung der Erfindung werden die Ausgangsmaterialien der Keramik in einem Lichtbogenofen ge-

schmelzen. Ein solcher Ofen ist besonders geeignet für das Aufschmelzen der keramischen Ausgangsmaterialien.

Mit Vorteil werden die Ausgangsmaterialien MgO und Al_2O_3 vor dem Schmelzen homogen miteinander vermischt. Dies geschieht beispielsweise, indem die Ausgangsstoffe in eine Suspension gebracht und homogenisiert werden, und anschließend granuliert, beispielsweise sprühgetrocknet werden. Eine Vermischung wird auch erreicht, indem die Ausgangsmaterialien als Pulver vorliegen und mechanisch gemischt werden.

In zweckmäßiger Ausgestaltung der Erfindung wird 26 Gew.-% bis 96 Gew.-% MgO in den Ausgangsmaterialien verwendet. Durch die definierte Zugabemenge an MgO in die Ausgangsstoffe besteht die Möglichkeit, den thermischen Ausdehnungskoeffizienten des herzustellenden keramischen Werkstoffs auf einen vorgegebenen Wert einzustellen. Dieser Wert liegt zwischen $8,5 \cdot 10^{-6}/K$ und $13 \cdot 10^{-6}/K$. Hierdurch ist der Ausdehnungskoeffizient des Werkstoffs in der Beschichtung an den Ausdehnungskoeffizienten eines zu beschichtenden metallischen Materials anpaßbar.

Ein weiterer Vorteil läßt sich dadurch erreichen, daß das Werkstoffpulver durch Agglomeration der Pulverkörner zu größeren Pulverkörnern geformt wird. Dies geschieht beispielsweise durch eine Zugabe eines Bindemittels zu dem Werkstoffpulver und anschließende Wirbelschichtagglomeration oder Sprühtrocknung. Die Pulverkorngröße des agglomerierten Pulvers wird hierbei den Anforderungen der jeweiligen Beschichtungstechnologie angepaßt. Sie kann daher in einem weiten Bereich von $10 \mu m$ bis $250 \mu m$ liegen.

Die Aufgabe bezüglich der Verwendung wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß der wie oben beschriebene keramische Werkstoff als ein Spritzpulver für Thermisches Spritzen verwendet wird. Der Werkstoff dissoziiert beim Thermischen Spritzen nicht oder nur unwesentlich. Ferner bildet der Werkstoff

- durch das Thermische Spritzen eine an dem zu beschichtenden Bauteil fest haftende Beschichtung, die sich durch besondere Stabilität gegen thermische, chemische oder mechanische Angriffe auszeichnet. Besonders hervorzuheben ist, daß der thermische Ausdehnungskoeffizient eines solchen Werkstoffs durch die Wahl der Werkstoffzusammensetzung an den thermischen Ausdehnungskoeffizienten des Materials des zu beschichtenden Bauteils angepaßt werden kann.
- 10 Mit Vorteil wird der keramische Werkstoff als eine, beispielsweise durch Thermisches Spritzen erzeugte, Beschichtung in der Nichteisen-Metallurgie verwendet. Eine solche Beschichtung aus dem erfindungsgemäßen Werkstoff, insbesondere auf einem Teil eines Werkzeugs aus der Nichteisen-Metallur-
- 15 gie, ist besonders geeignet für den Einsatz z.B. in einer Bandverzinkungs- oder Aluminiumbeschichtungsanlage, für Meßsonden, Blaslanzenköpfe oder auch für Werkzeuge für den Aluminium- oder Magnesiumguß.
- 20 Ein weiterer Vorteil der Erfindung wird erreicht, indem ein wie oben beschriebener keramischer Werkstoff für das Beschichten einer Oberfläche eines Bauteils einer Hochtemperatur-Brennstoffzelle mittels Thermischen Spritzens verwendet wird. Bauteile einer Hochtemperatur-Brennstoffzelle, die im
- 25 Temperaturbereich zwischen 850°C und 1000°C betrieben wird, sind hohen thermischen Belastungen ausgesetzt. Außerdem kommen solche Bauteile mit chemisch aggressiven Betriebsgasen der Hochtemperatur-Brennstoffzelle in Berührung. Die oben genannten Vorteile des keramischen Werkstoffs, die auch einer
- 30 Beschichtung aus dem Werkstoff zu eigen sind, kommen daher in einer Hochtemperatur-Brennstoffzelle besonders zum tragen.
- Die letztgenannte Aufgabe wird durch eine den keramischen Werkstoff umfassende Schicht auf einem metallischen Körper
- 35 gelöst, der einen vorgegebenen thermischen Ausdehnungskoeffizienten besitzt, wobei die Menge des MgO im keramischen Werkstoff so gewählt ist, daß der Werkstoff nach der Beschichtung

10

des Körpers denselben thermischen Ausdehnungskoeffizienten besitzt wie der Körper.

Eine solche Schicht bildet auch bei starker thermischer Beanspruchung wegen dem angepaßten thermischen Ausdehnungskoeffizienten keine Spannungsrisse, da die Spannung innerhalb des so entstandenen Schichtverbundwerkstückes auf ein Minimum reduziert ist. Hierdurch ist die Schicht thermoschockbeständig und auf dem metallischen Körper fest haftend.

10

Ausführungsbeispiele der Erfindung werden anhand der folgenden Versuche und anhand von zwei Figuren näher erläutert. Es zeigen:

15 FIG 1 ein Pulverkorn aus dem erfindungsgemäßen keramischen Werkstoff;

FIG 2 ein Ablaufdiagramm eines Verfahrens zum Herstellen eines keramischen Werkstoffs;

20

FIG 3 eine vereinfachte Darstellung des Spritzens des keramischen Werkstoffs durch ein Verfahren des Thermischen Spritzens.

25 In mehreren Versuchen wurde ein etwa 68 Gew.-% MgO und etwa 32 Gew.-% Al_2O_3 umfassender keramischer Werkstoff es in einer bis zu 20.000°C heißen Plasmaflamme gespritzt. Die Versuche haben gezeigt, daß es beim Thermischen Spritzen des keramischen Werkstoffs zur teilweisen Dissoziation von freiem MgO kommt. So wurde beispielsweise in einem Spritzversuch eine Abdampfrate während des Thermischen Spritzens von 5 Gew.-% MgO ermittelt. Durch eine Reduzierung der Leistung der Plasmaflamme konnte die Abdampfrate auf etwa 3 Gew.-% reduziert werden.

35

In weiteren Versuchen wurde die Spritzbarkeit des erfindungsgemäßen keramischen Werkstoffs untersucht. Die Versuche führ-

ten zu dem Ergebnis, daß der Werkstoff als Spritzwerkstoff für Thermisches Spritzen gut verarbeitbar ist und zu guten Spritzergebnissen führt. Die Anbindung der gespritzten Beschichtung an einen darunterliegenden Haftgrund ist sehr gut. 5 Spannungsbedingte Risse sind auch nach hoher thermischer Belastung des beschichteten Bauteils nicht erkennbar. Dies ist auf die gute Anpaßbarkeit des thermischen Ausdehnungskoeffizienten des keramischen Werkstoffs an den des beschichteten Bauteils zurückzuführen.

10

Mehrere Mineralphasenanalysen des erfindungsgemäßen keramischen Werkstoffs haben gezeigt, daß im Werkstoff vor dem Thermischen Spritzen neben MgAl_2O_4 auch freies MgO vorhanden ist. Nach dem Thermischen Spritzen ist im Röntgenbeugungsdiagramm nur MgO zu erkennen. Dies liegt an der röntgenamorphen 15 Struktur des MgAl_2O_4 direkt nach dem Spritzen. Erst nach einer Temperung, beispielsweise 1 Stunde bei 950°C , wird MgAl_2O_4 durch sein Kristallwachstum röntgenografisch erkennbar.

20

Figur 1 zeigt ein Pulverkorn aus einem keramischen Werkstoff 1, der 40 Gew.-% MgAl_2O_4 , 58 Gew.-% MgO , 1 Gew.-% Al_2O_3 , sowie einen Rest an üblichen Verunreinigungen umfaßt. In einer Matrix 2 aus spinellförmigem MgAl_2O_4 sind Bereiche oder Körner 3 aus nicht im Spinell gebundenem MgO enthalten. Die eingebetteten Körner 3 weisen einen mittleren Durchmesser von $0,5\text{ }\mu\text{m}$ auf.

25

Ein solcher in Pulverform vorliegender Werkstoff 1 eignet sich besonders gut zum Thermischen Spritzen. Eine aus dem 30 Werkstoff 1 hergestellte Beschichtung, beispielsweise auf einem metallischen Bauteil, weist bei 1000°C einen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von $11,3 \cdot 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ auf. Der thermische Ausdehnungskoeffizient des Werkstoffs 1 vor dem Spritzen 35 liegt mit einer geringen Abweichung ebenfalls bei diesem Wert.

11

Im gespritzten Zustand, in dem der Werkstoff 1 als eine Schicht auf einem Bauteil anhaftet, weist der Werkstoff 1 eine Struktur auf, die derjenigen des Pulverkorns entspricht: In eine Matrix 2 aus Spinell sind Körner 3 aus MgO eingebettet.

Figur 2 zeigt ein Ablaufdiagramm eines Verfahrens zum Herstellen eines im Thermischen Spritzverfahren spritzbaren keramischen Werkstoffs, der einen thermischen Längenausdehnungskoeffizienten von $11 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ aufweist. Im ersten Verfahrensschritt S1 werden die Ausgangsmaterialien der Keramik homogen miteinander zu einer Mischung vermischt. Die in der Figur mit C, A und M bezeichneten Ausgangsmaterialien, die leichte Verunreinigungen enthalten, sind 0,6 Gew.-% CaO (C), 22,7 Gew.-% Al_2O_3 (A) und 76,5 Gew.-% MgO (M).

In einem zweiten Verfahrensschritt S2 werden die Ausgangsmaterialien in einem Lichtbogenofen geschmolzen. Anschließend folgen die Verfahrensschritte S3 des Abkühlens der Schmelze und S4 des Mahlens der erstarrten Masse. Um die Korngröße des durch das Mahlen S4 der erstarrten Masse entstandenen Werkstoffpulvers auf einen vorgegebenen Wert zu bringen, wird das Werkstoffpulver im Verfahrensschritt S5 durch Agglomeration zu größeren Körnern gebunden.

Durch dieses Verfahren wird ein Pulver aus einem keramischen Werkstoff hergestellt, der einen vorgegebenen thermischen Längenausdehnungskoeffizienten von $11,5 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ bei 1000°C aufweist. Durch Variation der Menge an MgO in den Ausgangssubstanzen kann der Längenausdehnungskoeffizient gezielt an den eines metallischen Bauteils angepaßt werden, der mit dem Werkstoff durch ein Verfahren des Thermischen Spritzens beschichtet werden soll.

Figur 3 zeigt in stark vereinfachter Darstellung das Spritzen des keramischen Werkstoffs 5 durch das Verfahren des Flamm-spritzens. Der keramische Werkstoff 5 wird der Spritzpistole

6 in Pulverform zugeführt. Das Pulver des keramischen Werkstoffs 5 wird in der Spritzpistole 6 durch eine Plasmaflamme aufgeschmolzen und durch einen Gasstrom beschleunigt. Das die Plasmaflamme bildende Betriebsgas der Spritzpistole 6 wird 5 der Spritzpistole 6 durch die Leitung 7 zugeführt. Der geschmolzene und beschleunigte Werkstoff 5 wird gegen die zu beschichtende Oberfläche 8 eines metallischen Körpers 9 geschleudert. Die erhitzten Partikel des Werkstoffs 5 treffen auf die Oberfläche 8, auf der sie abkühlen und dadurch an ihr 10 haften bleiben. Es wird dadurch eine Schicht 10 aus dem Werkstoff 5 auf dem Körper 9 gebildet, der ein Bauteil einer Hochtemperatur-Brennstoffzelle ist. Diese Schicht 10 hat durch die geeignete Wahl der Menge an MgO im keramischen Werkstoff 5 denselben thermischen Ausdehnungskoeffizienten. 15 wie der metallische Körper 9. Sie haften daher auch bei starker thermischer Belastung des Körpers 9 dauerhaft an dem metallischen Körper 9.

Patentansprüche

1. Keramischer Werkstoff (1), der 10 bis 95 Gew.-% MgAl_2O_4 ,
5 bis 90 Gew.-% MgO , 0 bis 20 Gew.-% Al_2O_3 , sowie einen Rest
5 an üblichen Verunreinigungen umfaßt, und der Körner (3) aus
 MgO mit einem mittleren Durchmesser von $0,1\mu\text{m}$ bis $10\mu\text{m}$ auf-
weist, die in eine Matrix (2) aus spinellförmigem MgAl_2O_4
eingebettet sind.
- 10 2. Keramischer Werkstoff (1) nach Anspruch 1, bei dem die
eingebetteten Körner (3) aus MgO einen mittleren Durchmesser
von $0,1\mu\text{m}$ bis $2\mu\text{m}$ aufweisen.
3. Keramischer Werkstoff (1) nach Anspruch 1 oder 2, der
15 55 bis 80 Gew.-% MgO enthält.
4. Keramischer Werkstoff (1) nach einem der Ansprüche 1 bis
3, der zusätzlich mindestens ein Oxid aus der Gruppe umfaßt,
welche CaO , SiO_2 , ZrO_2 und Fe_2O_3 enthält.
20
5. Verfahren zur Herstellung eines keramischen Werkstoffes,
bei dem Al_2O_3 und 26 bis 96 Gew.-% MgO als Ausgangsmateria-
lien zu einer flüssigen Phase aufgeschmolzen (S2) werden,
dann die flüssige Phase durch Abkühlung (S3) zum Erstarren
25 gebracht wird, und die erstarrte Phase zu einem Pulver des
keramischen Werkstoffs gemahlen (S4) wird.
6. Verfahren nach Anspruch 5, bei dem die Ausgangsmaterialien
in einem Lichtbogenofen geschmolzen (S2) werden.
30
7. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, bei dem die Ausgangsma-
terialien vor dem Schmelzen (S2) homogen miteinander ver-
mischt (S1) werden.
- 35 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 7, bei dem das
Pulver durch Agglomeration (S5) der Pulverkörner zu größeren
Pulverkörnern geformt wird.

9. Verwendung des keramischen Werkstoffs (5) nach einem der Ansprüche 1 bis 4 als Spritzpulver für Thermisches Spritzen:

10. Verwendung nach Anspruch 9 zum Beschichten eines Teils
5 eines Werkzeugs aus der Nichteisen-Metallurgie.

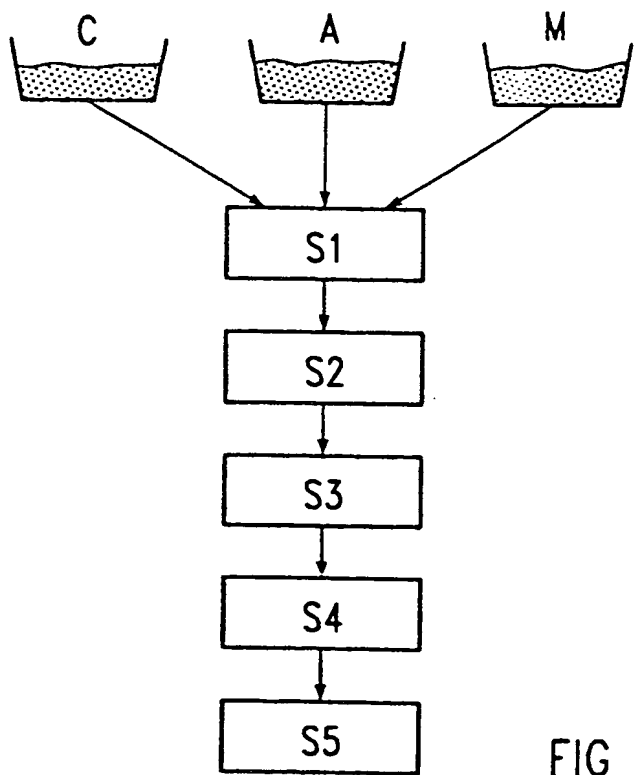
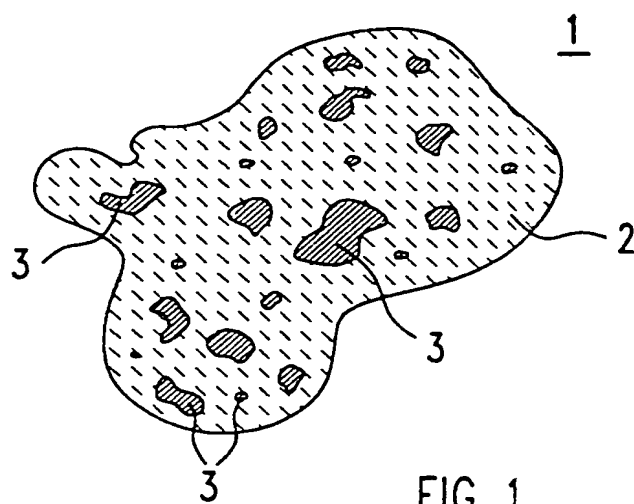
11. Verwendung nach Anspruch 9 für das Beschichten der Oberfläche (8) eines Bauteils einer Hochtemperatur-Brennstoffzelle.

10

12. Den keramischen Werkstoff (5) nach einem der Ansprüche 1 bis 4 umfassende Schicht (10) auf einem metallischen oder keramischen Körper (9), der einen vorgegebenen thermischen Ausdehnungskoeffizienten besitzt, wobei die Menge des MgO im keramischen Werkstoff (5) so gewählt ist, daß der Werkstoff (5)
15 nach der Beschichtung des Körpers (9) denselben thermischen Ausdehnungskoeffizienten besitzt wie der Körper (9).

13. Schicht (10) nach Anspruch 12, wobei der Körper (9) ein
20 Bauteil einer Hochtemperatur-Brennstoffzelle ist.

1/2



2/2

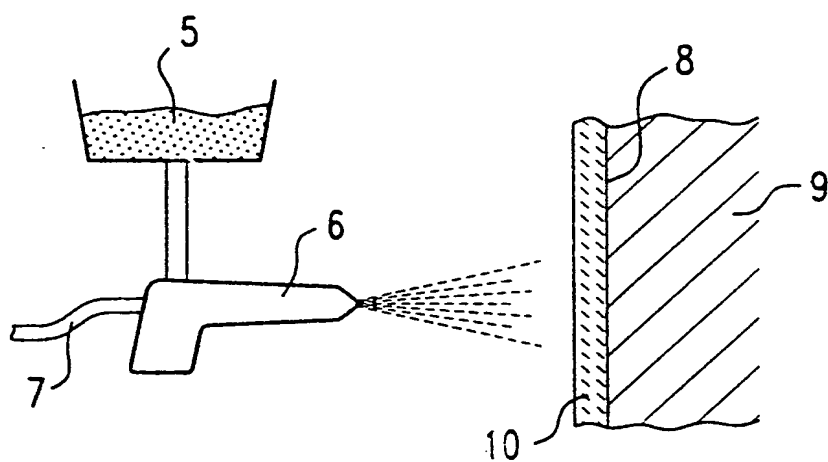


FIG 3

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
4. Januar 2001 (04.01.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/00539 A3

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C04B 35/443.
35/05, 35/053, 35/653, 41/45, C23C 4/10, C01F 7/16

D-59619 Rheinbreitbach (DE). SCHÜRHOLT, Günter
[DE/DE]; Gustav-v.-Velt-Strasse 10, D-53127 Bonn
(DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE00/01848

(22) Internationales Anmeldedatum:
7. Juni 2000 (07.06.2000)

(74) Gemeinsamer Vertreter: SIEMENS AKTIENGE-
SELLSCHAFT, Postfach 22 16 34, D-80506 München
(DE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AU, CA, JP, US.

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE).

(30) Angaben zur Priorität:
199 28 983.2 24. Juni 1999 (24.06.1999) DE

Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): SIEMENS AKTIENGESSELLSCHAFT [DE/DE];
Wittelsbacherplatz 2, D-80333 München (DE).

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen
Recherchenberichts: 26. Juli 2001

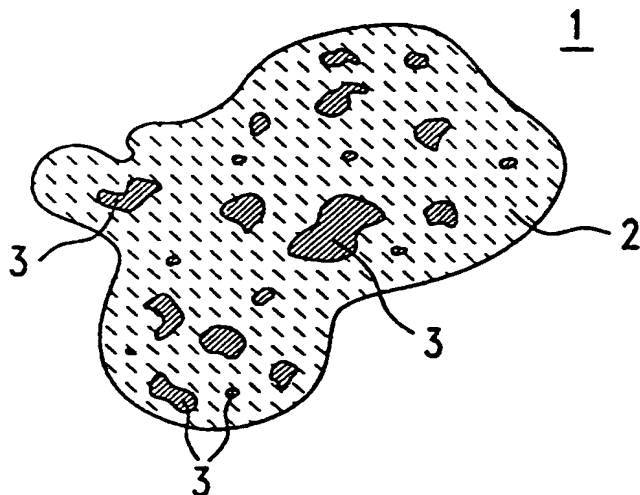
(72) Erfinder: und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): JANSING, Thomas
[DE/DE]; Kilianstrasse 46, D-90425 Nürnberg (DE).
DECKER, Jens [DE/DE]; Rheinblickstrasse 136,

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: CERAMIC MATERIAL, PRODUCTION, USAGE AND A LAYER OF THE SAME

(54) Bezeichnung: KERAMISCHER WERKSTOFF, VERFAHREN, VERWENDUNG UND SCHICHT



(57) Abstract: The invention relates to a ceramic material (1) which is suitable for coating a body (9) using a thermal spraying method and which has a thermal longitudinal expansion coefficient that can be adapted to that of a metal. The ceramic material (1) contains between 10 and 95 wt. % $MgAl_2O_4$, between 5 and 90 wt. % MgO , up to 20 wt. % Al_2O_3 and a residue of conventional impurities. The material has grains (3) of MgO which are embedded in a $MgAl_2O_4$ matrix (2).

(57) Zusammenfassung: Es wird ein keramischer Werkstoff (1) angegeben, der zum Beschichten eines Körpers (9) mittels eines Verfahrens des thermischen Spritzens geeignet ist und der einen thermischen Längenausdehnungskoeffizienten aufweist, der an den eines Metalls anpaßbar ist. Der keramische Werkstoff (1) umfaßt 10 bis 95 Gew.-% $MgAl_2O_4$, 5 bis 90 Gew.-% MgO , bis zu 20 Gew.-% Al_2O_3 , sowie einen Rest an üblichen Verunreinigungen, und er weist Körner (3) aus MgO auf, die in eine Matrix (2) aus $MgAl_2O_4$ eingebettet sind.

WO 01/00539 A3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/DE 00/01848

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C04B35/443 C04B35/05 C04B35/053 C04B35/653 C04B41/45
C23C4/10 C01F7/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C04B C23C C01F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	LALLEMAND G ET AL: "Fabrication process of spinel powder for plasma spraying" JOURNAL OF THE EUROPEAN CERAMIC SOCIETY, GB, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, BARKING, ESSEX, vol. 18, no. 14, 1 December 1998 (1998-12-01), pages 2095-2100, XP004144421 ISSN: 0955-2219 abstract page 2095, right-hand column, paragraph 2.1 -page 2096, right-hand column, paragraph 2.2 page 2096, right-hand column, line 3, paragraph 3.2 - line 10 page 2098, left-hand column, line 26, paragraph 3.2 - line 30 figures 7,8	5,7
A	-/--	1-4,6,

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 September 2000

Date of mailing of the international search report

27/09/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Grenette, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/DE 00/01848

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p style="text-align: center;">---</p> <p>FR 2 286 119 A (QUIGLEY CO) 23 April 1976 (1976-04-23) page 5, line 12 - line 18 examples 3,9</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	<p>8-13</p> <p>1-4</p>

INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 00/01848

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C04B35/443 C04B35/05 C04B35/053 C04B35/653 C04B41/45
C23C4/10 C01F7/16

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C04B C23C C01F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	LALLEMAND G ET AL: "Fabrication process of spinel powder for plasma spraying" JOURNAL OF THE EUROPEAN CERAMIC SOCIETY, GB, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, BARKING, ESSEX, Bd. 18, Nr. 14, 1. Dezember 1998 (1998-12-01), Seiten 2095-2100, XP004144421 ISSN: 0955-2219 Zusammenfassung Seite 2095, rechte Spalte, Absatz 2.1 -Seite 2096, rechte Spalte, Absatz 2.2 Seite 2096, rechte Spalte, Zeile 3, Absatz 3.2 - Zeile 10 Seite 2098, linke Spalte, Zeile 26, Absatz 3.2 - Zeile 30 Abbildungen 7,8	5,7
A	-/--	1-4, 6, 8-13

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung bezagt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

20. September 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

27/09/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Beauftragter

Grenette, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE 00 01848

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2286119 A	23-04-1976	US 3950504 A	13-04-1976
		AU 8458975 A	11-11-1976
		BR 7505797 A	03-08-1976
		CA 1077238 A	13-05-1980
		DE 2541141 A	08-04-1976
		GB 1490901 A	02-11-1977
		IE 41507 B	16-01-1980
		IT 1046969 B	10-09-1980
		JP 51057700 A	20-05-1976

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 00/01848

im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument:	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
FR 2286119 A	23-04-1976	US 3950504 A	13-04-1976
		AU 8458975 A	11-11-1976
		BR 7505797 A	03-08-1976
		CA 1077238 A	13-05-1980
		DE 2541141 A	08-04-1976
		GB 1490901 A	02-11-1977
		IE 41507 B	16-01-1980
		IT 1046969 B	10-09-1980
		JP 51057700 A	20-05-1976
<hr/>			

INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 00/01848

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p style="text-align: center;">----</p> <p>FR 2 285 119 A (QUIGLEY CO) 23. April 1976 (1976-04-23) Seite 5. Zeile 12 - Zeile 18 Beispiele 3,9</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-4

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ ~~BLURRED~~ OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.